

Insulation product, such as a thermal insulation product, and production method thereof**Publication number:** FR2842189**Publication date:** 2004-01-16**Inventor:** ESPIARD PHILIPPE; MAHIEUXE BRUNO**Applicant:** SAINT GOBAIN ISOVER (FR)**Classification:**

- international: *C04B30/02; D04H1/42; D04H1/64; D04H13/00; E04B1/78; C04B30/00; D04H1/42; D04H1/64; D04H13/00; E04B1/78; (IPC1-7): C04B26/14; C03C25/36; C08G59/50; F27D1/00; C04B26/14; C04B111/28; C04B111/52*

- european: *C04B30/02; D04H1/42; D04H1/64C; D04H13/00G; E04B1/78*

Application number: FR20020008873 20020712**Priority number(s):** FR20020008873 20020712**Also published as:**

WO2004007395 (A3)
WO2004007395 (A2)
US2006005580 (A1)
EP1521728 (A0)
CN1692087 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for FR2842189

Abstract of corresponding document: **US2006005580**

The invention relates to a thermal and/or acoustic insulation product based on mineral fibers for use above 150 DEG C., especially between 200 and 500 DEG C., or even up to 700 DEG C. and higher in the case of rock fibers, which comprises at least 1%, or at least 2% and even more than 4% by weight of binder obtained from a sizing composition, the resin or resin mixture of which consists substantially of at least one epoxy-type resin whose EEW value is between 150 and 2000, preferably at least 160 and/or at most 700, or even at least 170 and/or at most 300.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 842 189

⑫ N° d'enregistrement national : **02 08873**

⑮ Int Cl⁷ : C 04 B 26/14, C 03 C 25/36, C 08 G 59/50, F 27 D 1/
00 // C 04 B 26:14, 111:52, 111:28

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 12.07.02.

⑬ Priorité :

⑭ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.01.04 Bulletin 04/03.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑯ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑰ Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN ISOVER Société ano-
nyme — FR.

⑱ Inventeur(s) : ESPIARD PHILIPPE et MAHIEUXE
BRUNO.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

② PRODUIT D'ISOLATION NOTAMMENT THERMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

③ L'invention concerne un produit d'isolation thermique
et/ou phonique, à base de fibres minérales, susceptible
d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et
500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fi-
bres de roche, qui comprend au moins 1%, voire au moins
2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir
d'un encollage dont la résine ou les mélange de résines est
constitué(e) substantiellement par au moins une résine de
type EPOXY de valeur de EEW comprise entre 150 et 2000,
de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même
au moins 170 et/ou au plus 300.

FR 2 842 189 - A1



PRODUIT D'ISOLATION NOTAMMENT THERMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

L'invention a trait à l'utilisation d'un nouveau type de résine synthétique pour la
5 production de produits à base de fibres minérales susceptibles d'être utilisés à haute
température (à plus de 150°C, notamment de 200 à 500°C, voire jusqu'à 700°C et plus
pour certaines fibres minérales), notamment à base de fibres de verre ou de fibres de roche,
tels par exemple les mats de fibres minérales destinés à l'isolation thermique et/ou
phonique de bâtiments ou d'appareils.

10 La plupart des matériaux isolants à base de fibres minérales comportent un liant qui
assure la tenue mécanique du matériau c'est-à-dire un lien entre les fibres. Ce liant doit être
dispersé de façon homogène sur les fibres pour éviter que ne se forment des îlots de fibres
entourées d'une gangue de liant dans un ensemble de fibres non liées, plus cassantes et
donc plus poussiéreuses.

15 Il est connu d'utiliser des résines thermodurcissables phénoplastes (phénol-formol) ou
aminoplastes (mélamine formol ou urée-formol). Les résines les plus usitées sont des
résols, produits de la condensation - en présence de catalyseurs alcalins ou alcalino-terreux
- de phénols, possédant des emplacements ortho et para vacants, et d'aldéhydes
(principalement de formaldéhyde). Ces résines entrent dans une composition d'encollage
20 qui contient de plus de l'eau, agent de dilution, de l'urée qui sert à diminuer le taux de
formol libre et agit également comme liant, et divers additifs tels que de l'huile, de
l'ammoniaque, des colorants et éventuellement des charges.

Pour des applications où le produit à base de fibres minérales peut être soumis à des
températures élevées, notamment plus de 150°C, en particulier plus de 200°C, voire même
25 plus de 300°C et parfois même plus de 400°C, les liants classiques de type phénoplastes ne
donnent pas satisfaction car ceux ci se décomposent et génèrent des émissions gazeuses
susceptibles d'être indésirables, notamment du formaldéhyde, du méthylisocyanate (noté
par la suite MIC) et/ou de l'acide isocyanique (noté par la suite ICA) et/ou d'autres
composés volatils organiques (noté par la suite COV). En effet des émissions de MIC
30 et/ou d'ICA commencent à être décelées à partir de 150°C, et deviennent significatives au
delà de 200°C quand on chauffe des produits fabriqués avec des liants classiques de type
phénoplastes.

Afin de réduire les émissions de MIC avec des résines de type phénoplaste, il a été
proposé d'utiliser des encollages à base de résine formophénolique et sensiblement

exempts d'urée ou de dérivés d'urée, ainsi que la demanderesse l'a décrit dans la demande de brevet Européen EP 1 022 263. Cette solution permet de réduire très sensiblement les émissions de MIC susceptibles d'avoir lieu quand le produit est chauffé, mais ne donne pas complètement satisfaction car il en résulte un moins bon piégeage du formaldéhyde émis
5 au cours de la fabrication du produit qu'avec un encollage classique (par exemple du type de ceux décrits dans le brevet de la demanderesse EP 0 480 778).

Un autre moyen permettant de résoudre le problème des émissions est connu et consiste à utiliser des liants minéraux à la place de liants à base de résines organiques. Ces liants minéraux résolvent avantageusement le problème de l'émission de gaz indésirables
10 jusqu'à 500°C, voire jusqu'à 700°C mais présentent des inconvénients importants qui limitent leur utilisation. Des liants à base de phosphate d'aluminium conviennent pour cette utilisation, notamment ceux commercialisés par la société italienne POLETO sous l'appellation commerciale Legareff.

D'une part la fabrication de tels produits est parfois rendue difficile car on note une
15 tendance importante au collage sur la ligne, notamment sur les tapis convoyeurs.

D'autre part la qualité mécanique du produit isolant obtenu avec de tels liants est très inférieure à celle de produits obtenus avec des liants phénoplastes. On note en effet que le liant minéral est sensible à l'humidité et on observe fréquemment un gonflement du produit au cours de son stockage. En outre on observe un délaminage important dans le produit et
20 des risques d'arrachement de partie du produit en cours de manipulation

Notons que les applications d'isolant fibreux susceptibles de résister aux températures élevées mentionnées se trouvent par exemple dans les domaines des fours (notamment électroménager), du calorifugeage (notamment de tuyaux où l'on utilise l'isolant sous forme de coquilles), de la protection au feu (portes coupe feu par exemple),
25 du transport, du nucléaire.

Il apparaît que de telles applications nécessitent pour la production de produits finis, des étapes de manipulation, façonnage, ajustement des produits isolants utilisés.

L'utilisation de produits isolant comprenant un liant minéral conduit à des mises en œuvre beaucoup plus difficiles qu'avec des produits isolants comprenant un liant à base de
30 résine organique, et souvent à des taux de rebuts élevés.

C'est un objet de l'invention que de sélectionner un type de résine organique synthétique pour la production de produits à base de fibre minérales, ledit produit étant susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même

jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, en diminuant considérablement l'émission de gaz indésirable par rapport aux solutions connues de l'art antérieur.

Notons que l'utilisation de produits isolants à base de fibres de verre, notamment de composition boro-silico-sodo-calcique, est limitée à des températures d'environ 500°C, alors qu'on peut utiliser des produits à base de fibre de roche, comprenant en général un faible taux d'alcalins, jusqu'à 750°C, voire à des températures encore plus élevées.

Les critères de sélection d'un liant sont extrêmement nombreux et relèvent de différents ordres, sans perdre de vue toutefois qu'un liant doit avant tout adhérer correctement au verre.

Tout d'abord, il est indispensable que le liant soit compatible rhéologiquement avec le procédé de fabrication des fibres. Sans entrer dans des détails ici hors de propos, indiquons que les fibres de verre sont usuellement produites au moyen d'un centrifugeur dont l'axe est orienté verticalement et dans lequel on introduit un jet continu de verre en fusion. Le verre est projeté vers la paroi périphérique du centrifugeur dont il s'échappe sous forme de filaments par une multiplicité de petits orifices ; lesdits filaments étant étirés et entraînés vers le bas au moyen d'un courant gazeux à haute température et haute pression. Les fibres obtenues sont recueillies sur un convoyeur perméable aux gaz et forment ainsi un matelas plus ou moins épais, en fonction de la vitesse du convoyeur. Dans le cas de fibres de roche, on produit usuellement les fibres avec un centrifugeur à axe horizontal.

L'encollage doit se répartir sur la fibre ainsi produite, pour ensuite se retrouver de préférence aux points de jonction entre fibres et permettre d'obtenir un matelas fibreux élastique ; il est donc préférable de pulvériser la composition d'encollage lorsque les fibres sont encore unitaires, c'est-à-dire avant que ne se constitue le matelas. En conséquence, l'encollage est pulvérisé dans la hotte de réception des fibres, en dessous des brûleurs générant le courant gazeux d'étirage. Le corollaire à cette option est l'interdiction d'utiliser des solvants organiques inflammables et/ou polluants, pour la formulation de l'encollage, le risque d'incendie et/ou de pollution dans la hotte de réception étant trop important. De plus, la résine servant de liant ne doit pas polymériser trop rapidement avant la mise en forme désirée.

D'autre part, si cette polymérisation ne doit pas être trop rapide, elle doit pouvoir toutefois ne pas être trop longue (risques de prégélification), car la polymérisation complète doit être achevée en un temps compatible avec des vitesses de production élevées après un séjour dans une étuve à haute température (de l'ordre de 250°C) .

Enfin, la résine et son procédé de mise en oeuvre doivent être d'un coût relativement modéré, compatible avec celui du fibrage du verre et ne pas conduire directement ou indirectement à la formation d'effluents indésirables ou polluants.

Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation d'un encollage dont la résine est constituée substantiellement par au moins une résine de type EPOXY. Les résines EPOXY sélectionnées par l'invention sont des résines dont la valeur de EEW (Epoxy Equivalent Weight, paramètre connu de l'homme du métier qui correspond au poids de résine, en gramme par mole de fonction époxy), est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300. En effet, les inventeurs ont su montrer que ces résines permettent avantageusement d'obtenir de très faibles taux de gaz indésirables émis et sont compatibles avec les procédés connus de pulvérisation d'encollage utilisés dans l'industrie des fibres minérales destinées à l'isolation. Les produits d'isolation thermique et/ou phonique selon l'invention comprennent au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en masse de liant polymérisé à partir de l'encollage.

On obtient ainsi avantageusement la facilité d'emploi d'une résine organique (soluble ou émulsifiable ou dispersable dans l'eau et donc facile à pulvériser). Les produits isolants fabriqués avec de telles résines sont facilement manipulables et façonnables. De manière surprenante, ces produits ne génèrent pas, ou très peu, de gaz indésirables lors d'utilisation à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche.

On entend par gaz indésirables notamment le formaldéhyde, le MIC, l'ICA, les autres composés volatils organiques (COV).

On caractérise pour les besoins de l'invention la quantité de gaz émis par un échantillon de produit d'isolation à base de fibres minérales comprenant un liant et porté à 350°C, notamment pendant au moins 15 minutes, de préférence 20 minutes, notamment une heure, voire davantage, ce qui est représentatif du fonctionnement de l'isolant pour les applications visées. En effet on peut considérer qu'après un séjour d'une heure à 350°C, la quasi totalité des gaz indésirables ont été émis. On mesure la quantité de gaz émis rapportée au poids de produit testé. On considère qu'il y a peu de gaz indésirable émis si leur quantité mesurée avec le test ci-dessus est inférieure à 50mg/kg, de préférence inférieure à 20mg/kg et même à 10mg/kg.

Avec les résines selon l'invention, on obtient des produits d'isolation thermique et/ou phoniques à base de fibres minérales, susceptibles d'être utilisés à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche et qui comprennent au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids d'une résine organique polymérisée tout en libérant moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 15 mg/kg de formaldéhyde et moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 10 mg/kg de méthylisocyanate (MIC) lorsqu'ils sont portés à 350°C pendant au moins 15 minutes.

Un encollage selon l'invention est obtenu en diluant ou en émulsifiant dans l'eau une résine ou un mélange de résines constitué(e) substantiellement par au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, avec un durcisseur aminé non volatil, et comportant des additifs calculés en parts pondérales pour 100 parts de résine sèche. On ajoute de préférence 0,1 à 2 parts de silane et/ou 0 à 15 parts d'une huile minérale, en parts calculées pour 100 parts de résine sèche.

Le durcisseur aminé est notamment caractérisé par le poids équivalent amine/H défini par le rapport MW (molecular weight = poids moléculaire de l'amine sur nombre d'hydrogène actif). Les amines préférées ont un poids équivalent amine/H, noté « taux NH », compris entre 20 et 300.

Parmi les résines EPOXY de l'invention on cite les résines de type éther glycidique, décrites dans le brevet européen de la demanderesse EP 0 369 848.

Les résines EPOXY décrites dans la demande EP 0 369 848 sont particulièrement avantageuses. Dans cette demande ces résines sont décrites comme intéressantes car notamment elles ne conduisent pas directement ou indirectement à la formation d'effluents indésirables ou polluants au cours du fibrage et du traitements ultérieur dans l'étuve (environ 250°C). Cependant, rien ne laissait présager que de telles résines pouvaient permettre de fabriquer des produits susceptibles d'être utilisés à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, avec notamment de très faibles émissions de MCI et de ICA.

Parmi les résines époxy de type éther glycidique, se sont révélées particulièrement appropriées les résines suivantes, citées selon leurs appellations commerciales :

- résine en émulsion de la société RESOLUTION : epirez-3510w60 (EEW = 185 à 215), epirez 3515w60 (EEW = 225-275), epirez 3522w60 (EEW = 615-715)

- résine à émulsionner de la société RESOLUTION : epicote 828 (EEW = 184 à 190), epicote 255 (EEW = 193 à 205)

5 - résine à émulsionner de DOW CHEMICAL : DER330 (EEW = 176-185), DER331 (EEW= 182-192),

D'autres résines époxy de type éther glycidyle sont particulièrement avantageuses car elles permettent de conférer au produit une résistance en température et au feu améliorée. Il s'agit des résines époxy de type éther glycidyle halogénées, notamment des
10 dérivés d'éther glycidyl dibromophenyl, comme par exemple les composés suivant :

Dibromophenyl glycidyl éther, 2-méthyl-4,6-dibromophenyl glycidyl éther, 4-méthyl-2,6-dibromophenyl glycidyl éther, 2-butyl-4,6-dibromophenyl glycidyl éther, 4-isooctyl-2,6-dibromophenyl glycidyl éther, 2-phenyl-4,6-dibromophenyl glycidyl éther, 4-cumyl-2,6-dibromophenyl glycidyl éther.

15 Une autre famille de résines époxy donne également de bons résultats : il s'agit des résines époxy novolaques, comme par exemple les résines Epirez 5003-w55 (EEW = 195 à 215)

Il est également possible et avantageux d'utiliser un mélange de résines époxy décrites ci-dessus.

20 Pour ce qui est de l'amine utilisée comme durcisseur, on peut utiliser des amines aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, des imidazoles, des hydrazides polyfonctionnels ou du dyciandiamide.

A titre d'exemples selon l'invention, on cite :

- amines aliphatiques : diéthylène triamine, triéthylène tétramine, tétra éthylène
25 pentamine (TEPA) -telle que l'épicure 3295 de RESOLUTION-, polyglycoldiamine, m-xylylenediamine

- amines cycloaliphatiques : 1,3-bis (aminométhyl)cyclohexane, 4,4 diamino-cyclohexyl-méthane, méthanediamine, 2,6 diamino-cyclohexanols

- amines aromatiques : métaphénylène diamine, diamino diphényle sulfone,
30 diéthyltoluène diamine

- imidazoles telles que l'imidazole, 1-méthylimidazole, 2-méthylimidazole, 2 undecylimidazole, 2-éthyl-4-méthylimidazole, 2-phenylimidazole.

L'invention porte également sur un produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales, susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, comprenant au moins 1 %, voire au moins 2 % et même plus de 4 % en poids d'un liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.

On note qu'après polymérisation du liant les fonctions époxy ont réagi au cours de la polymérisation et qu'on observe des ponts amines et des fonctions alcools dans le liant qui enrobe les fibres.

En outre le produit est blanc, si aucun colorant n'a été ajouté.

De manière avantageuse, le produit d'isolation thermique et/ou phonique selon l'invention comprend en outre un voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, dont le grammage est par exemple compris entre 10 et 300 g/m², disposé sur au moins une des surfaces extérieures dudit produit isolant. De manière préférée, ledit voile comprend au moins 1 %, voire au moins 2 % et même plus de 4 % en poids d'un liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.

En outre l'invention porte également sur un procédé de fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, notamment de fibres de verre susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend les étapes suivantes :

- a) préparation d'un encollage constitué substantiellement d'eau, d'une résine ou d'un mélange de résines constitué(e) substantiellement d'au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, dispersable dans l'eau, d'au moins un durcisseur aminé et d'additifs (en part calculées pour 100 parts de résine sèche) notamment entre 0,1 et 2 % de silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale,

b) fibrage, notamment par centrifugation interne (axe vertical du centrifugeur, notamment pour les fibres de verre) ou externe (axe horizontal du centrifugeur, notamment pour les fibres de roche), d'une composition de matière minérale fondue et pulvérisation de l'encollage préparé à l'étape a) sur les fibres,

5 c) polymérisation de l'encollage dans une étuve, notamment autour de 250°C pour former un matelas fibreux compressible.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy du type éther glycidylique dispersable dans l'eau et un durcisseur aminé dont le point éclair est supérieur à 150°C.

10 Avantageusement dans le procédé selon l'invention, au moins une résine époxy précitée est un éther glycidylique d'indice de polymérisation n inférieur à 1 et de préférence inférieur à 0,2.

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy de type novolac dispersable dans l'eau.

15 Il va sans dire qu'un mélange des résines précitées est compris dans l'invention.

De manière préférée la masse molaire équivalente NH d'au moins un durcisseur est inférieure à 100g.

Suivant un mode de réalisation préféré, au moins un durcisseur est à base de dicyane diamide (DCN).

20 L'invention concerne également l'application du procédé ci dessus à l'obtention de produits isolants dont la masse volumique est comprise entre 4 et 200 kg/m³.

L'invention concerne également l'utilisation du produit décrit ci dessus et/ou fabriqué avec le procédé ci dessus pour isoler des parois d'objets susceptibles d'être portées à des températures de plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même
25 jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, comme notamment des parois de four, de tuyaux, d'éléments coupe-feu, de matériel de transport, de matériel destiné à des applications dans le nucléaire.

D'autres caractéristiques de l'invention sont exposées en détail ci-après, en référence aux tests comparatifs effectués avec les encollages A, B, C, D, E, répondant aux
30 formulations suivantes (de manière usuelle on formule sur 100 parts la résine et le catalyseur ou durcisseur, et on indique les additifs en parts supplémentaires).

Exemples comparatifs A, B, C :

Encollage A : . résine phénolique

80 parts

	. Urée	20	parts
	. Amino silane	0.5	part
	. Huile minérale	9	parts
	. Sulfate d'ammonium	3	parts
5	. Ammoniaque (solution à 20%)	6	parts

La résine phénolique utilisée pour l'encollage A est du type de celles décrites dans la demande de brevet EP 0 148 050 et correspond à celle utilisée pour la fabrication de produits isolation standards.

	Encollage B : . résine phénolique	100	parts
10	. Urée	0	parts
	. Amino silane	0.5	part
	. Huile minérale	9	parts
	. Sulfate d'ammonium	3	parts
	. Ammoniaque (solution à 20%)	6	parts

15 Cet encollage est du type de ceux décrits dans EP 1 022 263 (exemple numéro 1)

	Encollage C : . liant minéral à base de phosphate d'aluminium	100	parts
	. Amino silane	0.5	part
	. Huile	9	parts

Exemples selon l'invention D, E :

20	Encollage D : . résine epoxy : epirez 3510w60 de Résolution,	88	parts
	. Durcisseur DCN (dicyandiamide)	12	parts
	. Accélérateur 2,4,6,-tris (diméthylaminométhyl)phenol	1	part
	. Amino silane	0.5	part
	. Huile	9	parts
25	Encollage E : . résine epoxy : epirez 3510w60 de Résolution,	80	parts
	. Durcisseur : TEPA	20	parts
	. Amino silane	0.5	part
	. Huile	9	parts

30 Des produits isolants ont été fabriqués dans des conditions de fibrages identiques, avec la pulvérisation des encollages ci-dessus, de manière à ce que les produits comprennent 4,5% de liant en masse.

Ces produits ont fait l'objet de mesure d'émission de gaz.

Le protocole de mesure est le suivant : ces compositions d'encollage ont été pulvérisées sur des fibres de laine minérale, la quantité pulvérisée étant la même pour tous les échantillons. Un prélèvement de 1 gramme de chaque échantillon (après polymérisation du liant) a été chauffé durant une heure dans un four tubulaire à 350°C avec un débit d'air de 2 l/min. On mesure la quantité d'isocyanate de méthyle (MIC) et d'ICA véhiculées par l'air en sortie du four conformément à la norme OSHA n°54 (piégeage du MIC sur un piège solide imprégné d'un réactif captant le MIC et l'ICA puis dans une barboteur de garde contenant le même réactif, et enfin dosage par HPLC à détection à fluorescence UV du MIC et de l'ICA). On mesure les émissions de formaldéhyde par la quantité de formaldéhyde qui se dégage d'un produit fini chauffé à 350°C dans un four tubulaire : 10 g d'échantillon sont placés dans le four tubulaire à 350°C et un courant gazeux d'air reconstitué traverse l'échantillon pendant 1 heure ; le formol dégagé est piégé dans 2 barboteurs en série remplis de 50 ml d'eau qualité HPLC ; on mesure le formol dans chaque barboteur par la méthode de Lange et on exprime le résultat en formaldéhyde (mg) par kg de produit. Les résultats des essais sont portés dans le tableau 1.

Encollage	Formaldéhyde mg /kg de produit	MIC (methy isocyanate mg/kg de produit	ICA (isocyanic acid) mg/kg de produit
A	60	90	140
B	110	18	20
C	8	2	2
D	8	1,5	10
E	11	2	8

Tableau 1

Il apparaît clairement que les résultats obtenus avec les produits selon l'invention sont remarquables et se distinguent très nettement de l'art antérieur connu avec des liants organiques.

En effet les produits obtenus avec l'encollage D ou E émettent moins de 20 mg/kg de formaldéhyde, moins de 10 mg/kg de MIC et moins de 20 mg/kg d'ICA, alors qu'aucune solution connue à base de phénoplaste ne permet de réduire à moins de 50 mg/kg les émissions de formaldéhyde, et à moins de 10 mg/kg de MIC.

On obtient avec la solution de l'invention des résultats tous à fait équivalents à ceux obtenus avec des liants minéraux (exemple C) en ce qui concerne les émissions gazeuses.

Comme mentionné plus haut l'inconvénient des liants minéraux porté sur les propriétés mécaniques des produits obtenus avec de tels liants, qui sont très inférieures à celles obtenues avec des liants organiques et qui également se dégradent lors de vieillissement humide.

Pour illustrer ce point des essais comparatifs sont reportés dans le tableau 2 où figurent pour différentes masses volumique de produit (autour de 10 kg/m^3 et 35 kg/m^3) les résistances traction mesurées après fabrication (RT fab) et les résistances traction mesurées après un test de vieillissement accéléré, qui consiste à faire vieillir le produit 15 minutes dans un autoclave où la température est de 107°C sous 100 % d'humidité relative (RT15' autoclave).

Les résistances tractions (RT, en anglais parting strength), sont mesurées conformément à la norme ASTM C686-71T sur des échantillons annulaires découpés par estampage dans un produit prélevé après étape de polymérisation.

Un échantillon annulaire est disposé entre deux mandrins cylindriques d'une machine d'essais. Après déplacement à vitesse constante d'un des mandrins on mesure la force de rupture de l'anneau F (en gramme-force). On définit la résistance traction RT par le ratio F/M où M est la masse de l'échantillon (en grammes).

L' échantillon annulaire utilisé est un tore qui mesure 122 mm de longueur, 46 mm de largeur, dont le rayon de courbure de la découpe du bord extérieur est de 38 mm, et celui du bord interne de 12,5 mm.

Encollage	Densité kg/m^3	RT fab	RT 15' autoclave
A	11	230	114
A	35	350	175
C	32	160	40
D	12	220	80
D	35	370	140

Tableau 2

Les résultats d'essais mécaniques prouvent que l'on obtient avec les produits selon l'invention (exemple D) des résultats sensiblement équivalents (proches, et même parfois meilleurs) qu'avec les résines phénophates (exemple A) après fabrication et qui demeurent très satisfaisants après un test de vieillissement accéléré.

- 5 Ces résultats montrent que les propriétés mécaniques des produits selon l'invention sont très supérieures à celles de produits fabriqués avec un liant minéral (exemple C) après fabrication (facteur 2 dans les résultats) et après test de vieillissement accéléré (facteurs 3 à 4 dans les résultats).

REVENDICATIONS

1. Produit d'isolation thermique et/ou phonique à base de fibres minérales, susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche *caractérisé en ce qu'il* comprend au moins 1%, voire
5 au moins 2% et même plus de 4% en poids d'une résine organique polymérisée et *qu'il* libère moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 15 mg/kg de formaldéhyde et moins de 50 mg/kg (de produit), notamment moins de 20 mg/kg et même moins de 10 mg/kg de méthylisocyanate (MIC) lorsqu'il est porté à 350°C pendant au moins 15 minutes.
- 10 2. Produit d'isolation thermique et/ou phonique, à base de fibres minérales, susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, par exemple selon la revendication précédente *caractérisé en ce qu'il* comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou les mélange de
15 résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY de valeur de EEW comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.
- 20 3. Produit d'isolation thermique et/ou phonique selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* comprend en outre un voile de fibres minérales, notamment de fibres de verre, dont le grammage est par exemple compris entre 10 et 300g/m², disposé sur au moins une des surfaces extérieures dudit produit isolant, *et en ce que* ledit voile comprend au moins 1%, voire au moins 2% et même plus de 4% en poids de liant obtenu à partir d'un encollage dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine de type EPOXY dont la valeur de
25 EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300.
- 30 4. Encollage pour la fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, dont la résine ou le mélange de résines est constitué(e) substantiellement par au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, dispersable dans l'eau, et comprenant également un durcisseur aminé non volatil et des additifs notamment entre 0,1 et 2 % de

silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale (en part calculées pour 100 parts de résine sèche)

5 5. Procédé de fabrication d'un produit d'isolation thermique et/ou acoustique à base de fibres minérales, susceptible d'être utilisé à plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, qui comprend les étapes suivantes :

- 10 a) préparation d'un encollage constitué substantiellement d'eau, d'une résine ou d'un mélange de résines constitué(e) substantiellement d'au moins une résine époxy dont la valeur de EEW est comprise entre 150 et 2000, de préférence au moins 160 et/ou au plus 700, voire même au moins 170 et/ou au plus 300, dispersable dans l'eau, d'au moins un durcisseur aminé et d'additifs (en part calculées pour 100 parts de résine sèche) notamment entre 0,1 et 2 % de silane et notamment entre 0 et 15 % d'une huile minérale,
- 15 b) fibrage, notamment par centrifugation interne ou externe, d'une composition de matière minérale fondue et pulvérisation de l'encollage préparé à l'étape a) sur les fibres,
- c) polymérisation de l'encollage dans une étuve, notamment autour de 250°C, pour former un matelas fibreux compressible.

20 6. Procédé selon la revendication 5, *caractérisé en ce que* la résine de l'encollage de l'étape a) comprend une résine époxy du type éther glycidyle dispersable dans de l'eau, et un durcisseur aminé dont le point éclair est supérieur à 150°C.

7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, *caractérisé en ce que* au moins une résine époxy est un éther glycidyle d'indice de polymérisation n inférieur à 1 et de préférence inférieur à 0,2.

25 8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, *caractérisé en ce que* au moins une résine de l'encollage de l'étape a) est à base d'une résine époxy du type novolac dispersable dans de l'eau

9. Procédé selon l'une des revendication 5 à 8 *caractérisé en ce* le taux NH d'au moins un durcisseur aminé est compris entre 20 et 300.

30 10. Procédé selon la revendication 9 *caractérisé en ce que* au moins un durcisseur aminé est choisi parmi les composants ou les mélanges de composants suivants : amine aliphatiques, amines cycloaliphatiques, amines aromatiques, imidazoles, hydrazides polyfonctionnelles, dicyane diamide (DCN).

11. Application du procédé selon l'une des revendications 5 à 10 à l'obtention de produits isolants dont la masse volumique est comprise entre 4 et 200 kg/m³.
12. Utilisation du produit selon l'une des revendications 1 à 4 et/ou fabriqué avec le procédé selon l'une des revendication 5 à 10 pour isoler des parois d'objets susceptibles d'être portées à des températures de plus de 150°C, notamment entre 200 et 500°C, voire même jusqu'à 700°C et plus dans le cas des fibres de roche, notamment des parois de four, de tuyaux, d'éléments coupe-feu, de matériel de transport, de matériel destiné à des applications dans le nucléaire.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 620191
FR 0208873

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	EP 0 369 848 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 23 mai 1990 (1990-05-23) * le document en entier *	1-12	C04B26/14 C03C25/34 C08L63/02 C08G59/50 G21F1/04 F27D1/00
X	NL 8 003 965 A (ROCKWOOL LAPINUS BV) 1 février 1982 (1982-02-01) * exemple 4 * * revendications *	1,2,12	
X	DE 43 25 267 A (SCHIWEK HELMUT) 28 juillet 1994 (1994-07-28) * revendications 1,3,6 *	1,2,12	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197734 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1977-60711Y XP002232696 & SU 541 826 A (UKR PULP PAPER RES), 3 février 1977 (1977-02-03) * abrégé *	1,2,12	
X	EP 0 539 290 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 28 avril 1993 (1993-04-28) * revendications 1,5 *	1,2	
X	EP 0 633 295 A (OTSUKA KAGAKU KK) 11 janvier 1995 (1995-01-11) * revendication 1 *	1,2	
A,D	EP 0 148 050 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 10 juillet 1985 (1985-07-10) * le document en entier *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. LCL 7)
			C04B F16L E04B C03C C08L C08G G21F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 février 2003		Pollio, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0208873 FA 620191**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-02-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0369848	A	23-05-1990	FR 2638448 A1	04-05-1990
			AT 84289 T	15-01-1993
			AU 626594 B2	06-08-1992
			AU 4382689 A	03-05-1990
			BR 8905484 A	29-05-1990
			CA 2001599 A1	27-04-1990
			DE 68904294 D1	18-02-1993
			DE 68904294 T2	09-06-1993
			DK 529689 A	28-04-1990
			EP 0369848 A1	23-05-1990
			ES 2037984 T3	01-07-1993
			FI 95155 B	15-09-1995
			JP 2167844 A	28-06-1990
			JP 2925597 B2	28-07-1999
			KR 139636 B1	01-06-1998
			NO 894221 A	30-04-1990
			NZ 231159 A	26-04-1991
			PT 92104 A , B	30-04-1990
			TR 25257 A	02-12-1992
			US 5047452 A	10-09-1991
			US 5178657 A	12-01-1993
			ZA 8907960 A	25-07-1990
NL 8003965	A	01-02-1982	AUCUN	
DE 4325267	A	28-07-1994	DE 4222444 A1	13-01-1994
			DE 4325267 A1	28-07-1994
			AU 686128 B2	05-02-1998
			AU 5831194 A	15-08-1994
			BR 9406219 A	09-01-1996
			CA 2154562 A1	04-08-1994
			WO 9417004 A1	04-08-1994
			EP 0680459 A1	08-11-1995
			JP 8505664 T	18-06-1996
			KR 218544 B1	01-09-1999
			NO 952751 A	11-07-1995
			PL 309942 A1	13-11-1995
			US 5690715 A	25-11-1997
SU 541826	A	05-01-1977	SU 541826 A1	05-01-1977
EP 0539290	A	28-04-1993	FR 2682973 A1	30-04-1993
			EP 0539290 A1	28-04-1993
EP 0633295	A	11-01-1995	JP 6220249 A	09-08-1994
			DE 69429557 D1	07-02-2002

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0208873 FA 620191**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-02-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0633295 A		DE 69429557 T2	19-09-2002
		EP 0633295 A1	11-01-1995
		WO 9417140 A1	04-08-1994
		JP 7082415 A	28-03-1995
EP 0148050 A	10-07-1985	FR 2555591 A1	31-05-1985
		AT 66944 T	15-09-1991
		AU 573643 B2	16-06-1988
		AU 3539984 A	06-06-1985
		BR 8406025 A	27-08-1985
		CA 1239726 A1	26-07-1988
		DE 3485020 D1	10-10-1991
		DK 548684 A	30-05-1985
		EG 16693 A	30-12-1991
		EP 0148050 A2	10-07-1985
		ES 8606889 A1	16-10-1986
		FI 844649 A ,B,	30-05-1985
		GR 81065 A1	26-03-1985
		IN 164738 A1	20-05-1989
		JP 60139715 A	24-07-1985
		MX 169514 B	08-07-1993
		NO 844742 A ,B,	30-05-1985
		NZ 210221 A	30-03-1988
		PT 79558 A ,B	01-12-1984
		TR 22662 A	10-02-1988
		US 4710406 A	01-12-1987
		US 4663419 A	05-05-1987
		ZA 8408951 A	31-07-1985

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.